

Квантовые кооперативные явления в металлоксидных соединениях

Лекция 4

Основное состояние твердого тела

С понижением температуры квантовомеханическая система занимает наиболее энергетически выгодное, максимально упорядоченное **ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ**. Энтропия системы убывает по мере уменьшения температуры. Способы формирования основного состояния – в зависимости от конкретной ситуации: без фазового перехода или при помощи фазовых превращений.

Температура – разупорядочивающий фактор.

Магнитное поле – упорядочивающее действие для магнитной подсистемы.

Зарядовое упорядочение

Орбитальное упорядочение

Магнитное упорядочение

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Классическим случаем установления магнитного порядка в твердом теле является ферромагнитный или антиферромагнитный дальний порядок, спонтанно возникающий в 3D системе взаимодействующих ионов с локализованным магнитным моментом при понижении температуры.

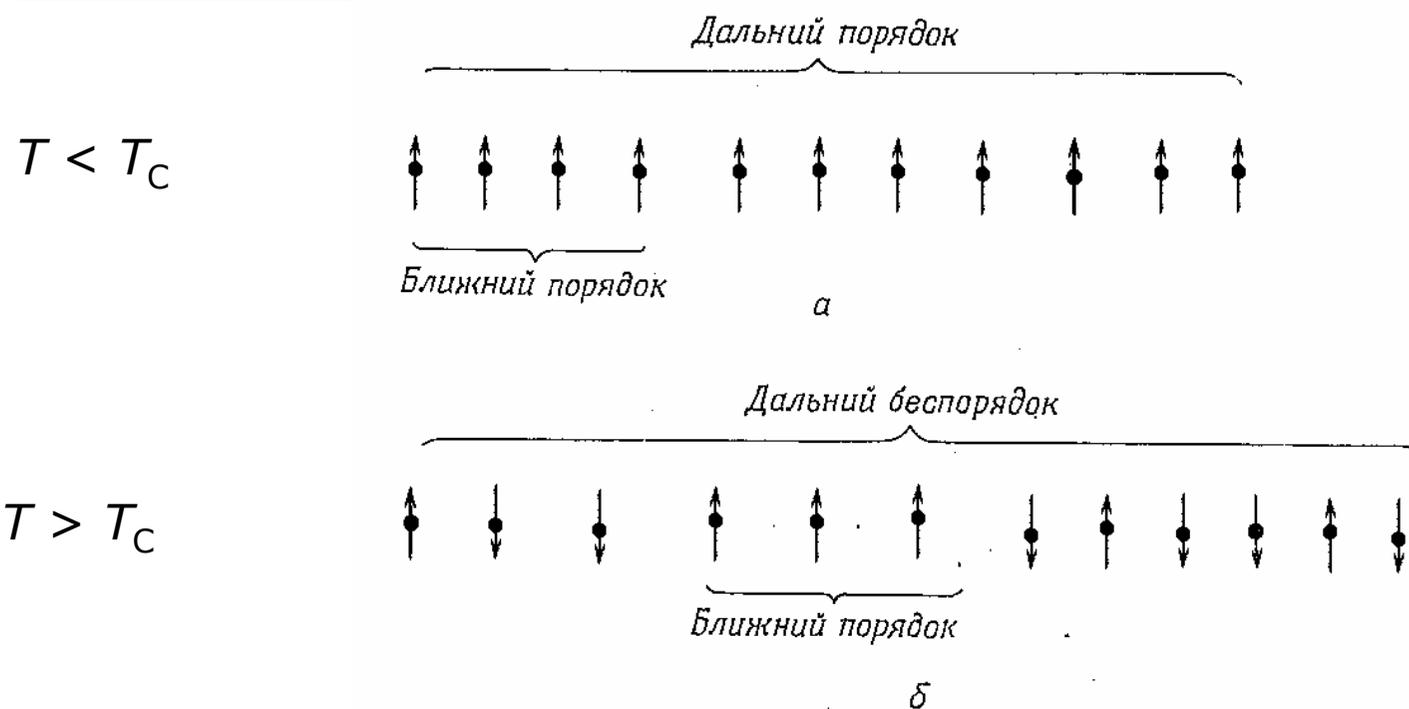
Установлено, что основное состояние в случае ферромагнетизма является бесщелевым, а в случае антиферромагнетизма основное состояние отделено от первого возбужденного щелью, возникающей за счет анизотропии системы по отношению к направлению внешнего магнитного поля.

Эффекты ближнего и дальнего порядка

Взаимодействия между магнитными ионами являются близкодействующими, то есть важно учитывать соседей по решетке не дальше 4-й координационной сферы, однако эффективные размеры этого взаимодействия гораздо больше. Магнитные взаимодействия существуют при любой температуре, при понижении T их эффективность возрастает.

В приближении молекулярного поля (МП) предполагается, что на выделенный ион действует эффективное магнитное поле H_m , создаваемое всеми другими ионами. В таком приближении $T_C = \Theta_{CW}$, что не выполняется на практике, поскольку теория МП не учитывает эффекты ближнего порядка. В реальных веществах взаимодействие между соседними атомами проявляется при $T \gg T_C$, а закон Кюри-Вейсса не выполняется вблизи T_C .

Эффекты ближнего и дальнего порядка



- (а) Наличие дальнего порядка гарантирует наличие ближнего порядка;
(б) из наличия ближнего порядка не следует наличие дальнего порядка.

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

С понижением температуры эффективность магнитных взаимодействий растет, и при некоторой критической температуре в системе происходит фазовый переход в упорядоченное состояние. При фазовом переходе в узкой области температур наблюдаются аномалии на температурных зависимостях магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и теплоемкости $C(T)$, и возникает спонтанная намагниченность в системе.

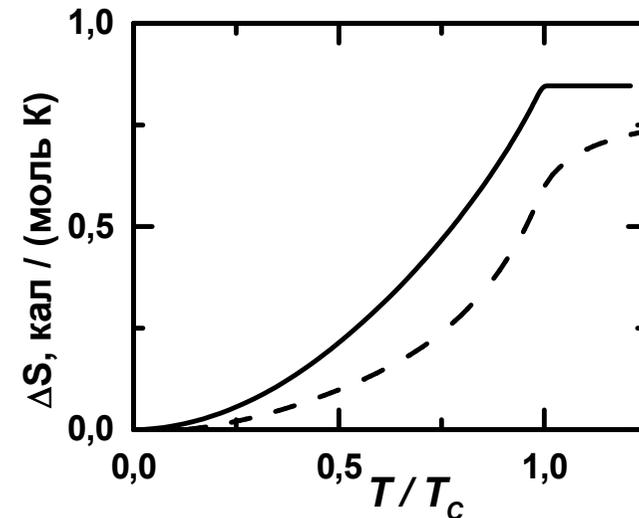
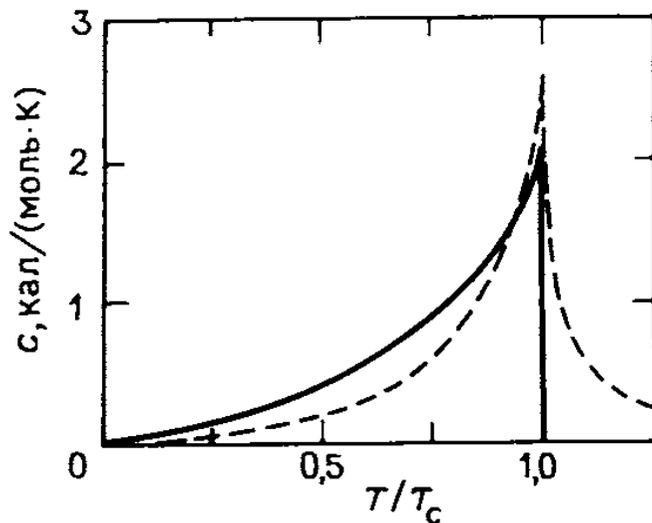
Для любого типа магнитного упорядочения (фм или афм) переход в упорядоченное состояние является фазовым переходом, и при T_C наблюдается аномалия (как правило λ -типа) в теплоемкости. В случае АФМ установлено соотношение между $C(T)$ и $\chi(T)$, согласно которому аномалии в теплоемкости определяются положительным бесконечным градиентом $\chi_{||}(T)$ при T_C :

$$C(T) = A \frac{\partial(T\chi_{||}(T))}{\partial T}$$

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Полный порядок в магнитной системе будет достигнут только при $T = 0$, а с ростом температуры увеличивается отношение тепловой энергии к энергии магнитного взаимодействия, соответственно, растет беспорядок в системе. При этом энтропия возрастает, следовательно, существует магнитный вклад в теплоемкость:

$$\Delta S_M = \int_0^T C_M(T) d \ln T$$



Сплошная линия – расчет по теории молекулярного поля, обменное взаимодействие не учитывается. Пунктир – данные для Ni.

Классические трехмерные ферро- и антиферромагнетики

Проинтегрировав $C(T)/T$, можно рассчитать магнитную энтропию. Изменение молярной энтропии, связанное с эффектами дальнего порядка составляет:

$$\Delta S_M = R \ln(2S+1)$$

Ожидаемое изменение ΔS_M в интервале $0 < T < T_C$ никогда не достигается в реальных веществах, поскольку эффекты ближнего порядка при $T > T_C$ всегда вносят дополнительный вклад в дальнодействующее упорядочение. Часть энтропии набирается системой при $T > T_C$, поэтому ΔS_M ($0 < T < T_C$) всегда меньше величины, рассчитанной по формуле.

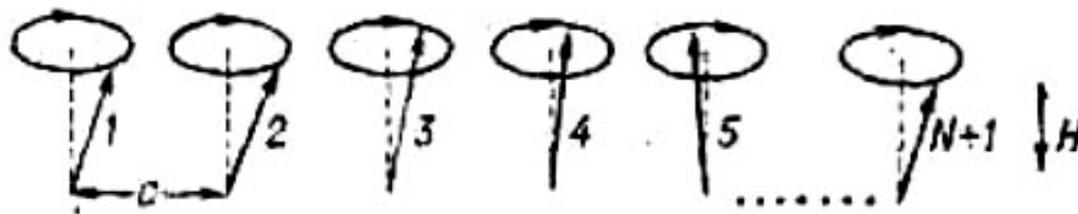
Величина магнитной энтропии, выделяющаяся при T_C , называется критической энтропией $\Delta S_C = \Delta S_M(T_C)$ и может служить характеристикой «идеальности» системы (100% энтропии при T_C выделится в отсутствие эффектов ближнего порядка).

Коллективные магнитные возбуждения в ферромагнетике

Метод спиновых волн позволяет рассмотреть коллективные магнитные возбуждения на фоне основного состояния системы как температурную активацию **магнитных квазичастиц**, называемых **магнонами (спиновыми волнами)**.

В основном состоянии ферромагнитная система полностью упорядочена, все спины выстроены параллельно – это состояние является **«вакуумом»**, нет никаких частиц. Возбуждение системы соответствует тому, что спин «отклоняется» от упорядоченного состояния, то есть одна из его компонент изменяет свое значение. Такие **элементарные возбуждения** называют **магнонами**. При $T \neq 0$ над вакуумом существует газ квазичастиц. Каждый магنون соответствует возбуждению одного спинового отклонения, и является, таким образом, коллективным возбуждением всей системы с сильной пространственной корреляцией электронных спинов. При этом количество упорядоченных спинов уменьшается.

Спиновые волны в ферромагнетике



Цепочка спинов в магнитном поле H :

- магнитные моменты направлены против поля;
- спины прецессируют вокруг направления H .

Если прецессия происходит синфазно ($\omega_0, k = 0$), то спиновой волны нет.

Если прецессия происходит в разных фазах, то возникает спиновая волна. На рисунке – «моментальный» снимок неоднородной прецессии.

Спиновые волны в ферромагнетике



Внешнего магнитного поля нет. Спины в цепочке связаны обменным взаимодействием. Переворот одного спина на каком-то узле приведет к проигрышу в обменной энергии. Система поглощает энергию в виде коллективного возбуждения – отклонение спина от «правильного» положения размазывается по всем ионам в системе. Возникает волна намагниченности.

а) вид спиновой волны сбоку

б) вид сверху

Коллективные магнитные возбуждения в ферромагнетике

Магноны в ферромагнетике ведут себя как слабо взаимодействующие квазичастицы и подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна ($S = 1$), их спектр является бесщелевым. Таким образом, при $T = 0$ все магноны находятся в основном состоянии с нулевой энергией (Бозе-конденсат).

Чем выше температура, тем больше амплитуда спиновых волн, тем большее количество магнонов присутствует в ферромагнетике.

При повышении температуры возникает n_m возбужденных магнонов. Полный спин системы NS уменьшается на n_m , и намагниченность убывает.

Магноны в ферромагнетике вносят дополнительный вклад в удельную теплоемкость пропорциональный $C_m \sim T^{3/2}$.

Магноны играют большую роль в процессах релаксации (спин-спиновая и спин-решеточная).

Коллективные магнитные возбуждения в антиферромагнетике

В основном состоянии в антиферромагнетике две подрешетки с независимыми магнитными моментами M_1 и M_2 компенсируют намагниченность друг друга.

Применение метода спиновых волн к антиферромагнитной системе также возможно, но в этом случае необходимо сразу учесть присутствие внутреннего «поля анизотропии» H_A , которое параллельно локальной ориентации спинов в каждом узле (направлено «вверх» в узле со спином +1, и направлено «вниз» в узле со спином -1). Это поле определяет направление оси квантования, которое может не совпадать с направлением внешнего поля, и стабилизирует это направление. Существование поля анизотропии приводит к тому, что основное состояние антиферромагнетика является устойчивым и отделено щелью в спектре магнонов от первого возбужденного состояния.

Число магнонов в АФМ и ФМ

С ростом температуры число магнонов n_m в объеме магнетика V растет:

$$n_m \sim V \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad \text{в ферромагнетике}$$

$$n_m \sim V \left(\frac{T}{T_N} \right)^3 \quad \text{в антиферромагнетике}$$

Такая же зависимость от температуры характерна для магнонного вклада в теплоемкость при низких температурах:

$$C_m \sim T^{3/2} \quad \text{в ферромагнетике}$$

$$C_m \sim T^3 \quad \text{в антиферромагнетике}$$

Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Система взаимодействующих 3D спинов описывается в общем случае гамильтонианом типа:

$$\hat{H} = -\sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Чтобы определить, к примеру, форму температурной зависимости теплоемкости $C(T)$ вблизи T_C , необходимо найти решения этого гамильтониана взаимодействующей системы многих тел. Такую задачу не удастся решить точно, ввиду ее до сих пор непреодолимой математической сложности, и описание кооперативных явлений и фазовых переходов в системе производится на основе экспериментальных данных и численных расчетов. Чтобы получить некоторые теоретические предсказания, необходимо упростить гамильтониан.

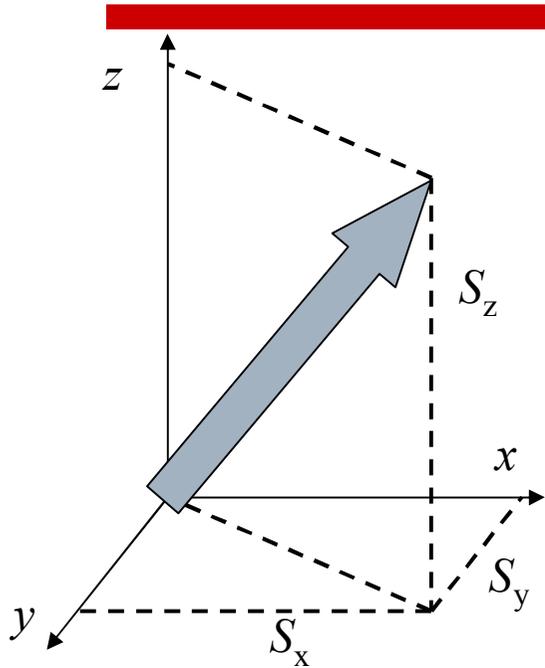
Квантовые модели Изинга и Гейзенберга

Первым тривиальным шагом является предположение, что обменное взаимодействие является постоянной величиной для трех направлений в решетке ($J_x = \text{const}$, $J_y = \text{const}$, $J_z = \text{const}$). Тогда гамильтониан системы выражается через сумму произведений операторов проекций полного спина узла:

$$\hat{H} = -\sum_{ij} \left(J_x \hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + J_y \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y + J_z \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \right)$$

Следующим шагом упрощения является ограничение дальности взаимодействия. Рассматривается взаимодействие ионов, отстоящих друг от друга на 1-2 периода решетки, размерность системы понижается. Многие термодинамические параметры зависят от размерности магнитной подсистемы гораздо сильнее, чем от кристаллической структуры вещества.

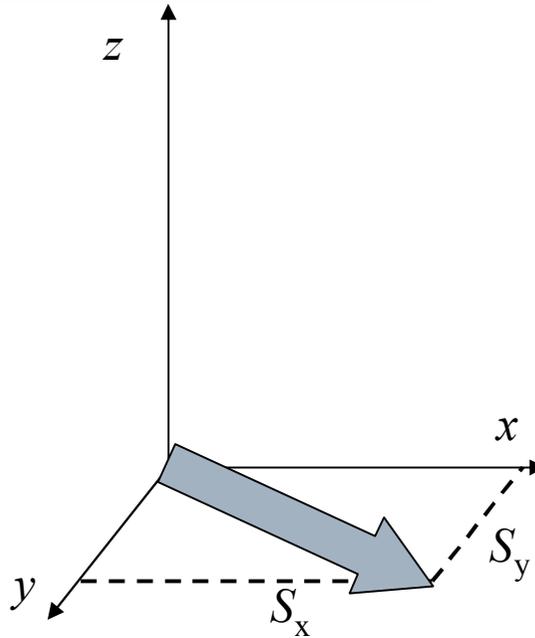
Уменьшение размерности спина



$$n = 3$$

$$S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 = S(S+1)$$

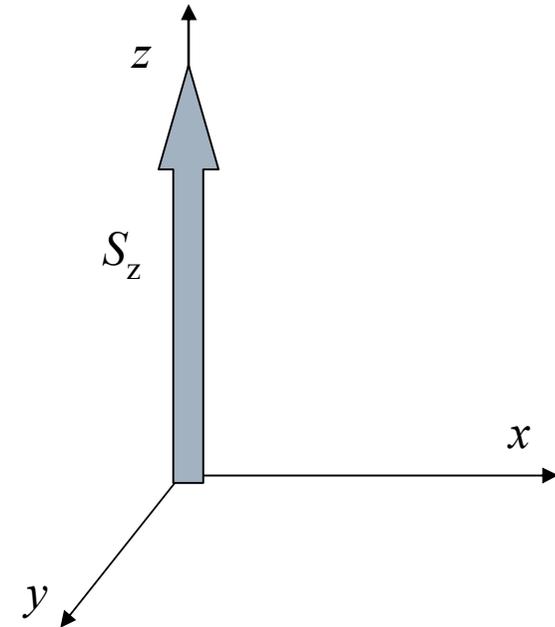
Модель Гейзенберга



$$n = 2$$

$$S_x^2 + S_y^2 = S(S+1)$$

$$S_z = 0$$



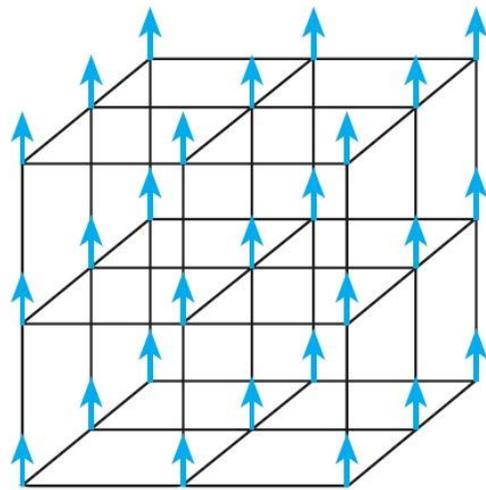
$$n = 1$$

$$S_z^2 = S(S+1)$$

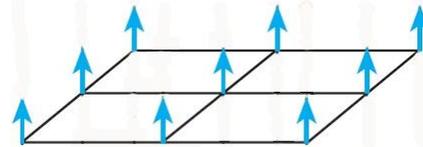
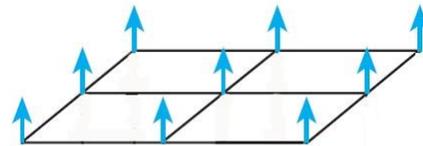
$$S_x = S_y = 0$$

Модель Изинга

Уменьшение размерности магнитной подсистемы

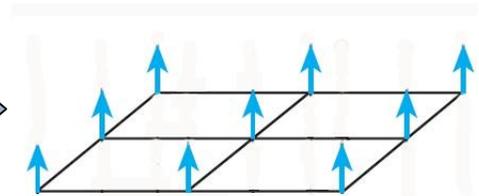


$J_x = J_y = J_z$
3D ФМ



$J_x = J_y \gg J_z$
2D ФМ

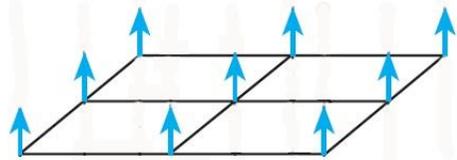
J_z



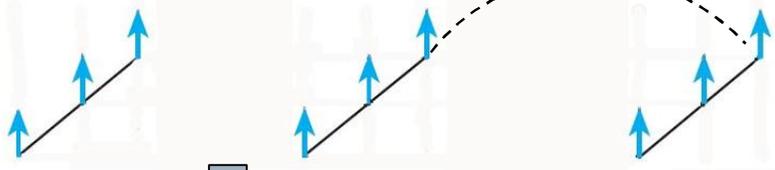
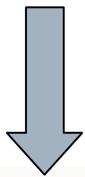
$J_x = J_y, J_z = 0$
2D ФМ

изолированная
плоскость

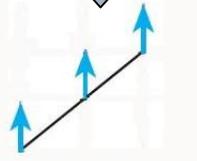
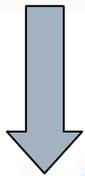
Уменьшение размерности магнитной подсистемы



$J_x = J_y, J_z = 0$ 2D ФМ изолированная плоскость



$J_x \gg J_y$ 1D ФМ



$J_x, J_y = 0$ 1D ФМ изолированная цепочка

Квантовая модель Гейзенберга

Изотропное обменное взаимодействие, описываемое моделями Гейзенберга ($n = 3, J_x = J_y = J_z$) и планарной ($n = 2, J_x = J_y$) возможно только для высокосимметричного расположения магнитных ионов в системе. Общий вид гамильтониана в этом случае:

$$\hat{H} = -J \sum_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Несмотря на массу возможностей для анизотропии, существует много систем, где такие модели применимы. Как правило, магнетизм в этих соединениях связан с присутствием ионов Mn^{2+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{2+} . Примером магнитного диэлектрика, для которого расчеты магнитной теплоемкости по модели Гейзенберга дают хорошее согласие с экспериментом, является $KNiF_3$. Это соединение имеет высокосимметричную кубическую структуру перовскита, спин $S = 1$ находится на ионе Ni^{2+} .

Квантовая модель Изинга

Модель Изинга соответствует сильной анизотропии. Рассматривается оператор проекции спина только на одно направление, гамильтониан системы упрощается, и уровни энергии имеют следующий вид:

$$E = -J \sum_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

где спиновое число в каждом узле решетки может принимать два значения $\sigma_i = \pm 1$. Такая модель не дает точного описания ферромагнитной или антиферромагнитной системы, она интересна тем, что допускает математическое решение.

Лучшими примерами 3D систем Изинга являются изоморфные соединения Cs_3CoCl_5 и Rb_3CoCl_5 . Их тетрагональная структура содержит ионы Co^{2+} ($S=3/2$) в тетраэдрическом окружении ионов Cl, разделенные ионами Cs(Rb) и ионами Cl так, что магнитные атомы образуют простую кубическую решетку.

Квантовая модель Изинга

Преимущество модели Изинга состоит в том, что расчет термодинамических свойств можно свести к комбинаторной задаче. Энергия системы и статистическая сумма записываются в виде:

$$E = -pN \frac{J}{2} + 2N_{\uparrow\downarrow} J$$
$$Z = y^{-\frac{pN}{4}} \sum_{N_{\uparrow} N_{\uparrow\downarrow}} g(N, N_{\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow}) = y^{-\frac{pN}{4}} \Lambda_N(y)$$

где p - координационное число решетки, N - полное число атомов в системе, $N_{\uparrow(\downarrow)}$ - число атомов со спином направленным вверх (вниз), $N_{\uparrow\downarrow}$ - число пар соседних спинов с антипараллельным направлением спинов, $g(N, N_{\uparrow}, N_{\uparrow\downarrow})$ - число способов, которыми можно реализовать в решетке N_{\uparrow} спинов вверх, чтобы при этом было ровно $N_{\uparrow\downarrow}$ пар соседних антипараллельных спинов, $y = e^{-2J/kT}$.

Точные решения задачи Изинга

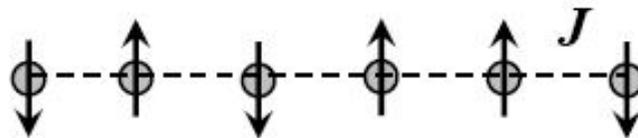
Задача Изинга допускает точное решение для двух частных случаев:

- 1) Расчет основного состояния линейной бесконечной цепочки магнитных атомов. Для доказательства используется общая техника "*Bethe ansatz*", впервые для этого случая примененная Изингом.
- 2) Расчет основного состояния 2D квадратной решетки, проведенный Онзагером.

Для 3D решеток точных решений задачи Изинга не найдено. Можно предположить, что в 3D системе топологические условия более благоприятны для реализации упорядоченного основного состояния, чем в 2D и 1D случаях

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Линейная бесконечная цепочка магнитных атомов, связанных антиферромагнитным обменным взаимодействием J .

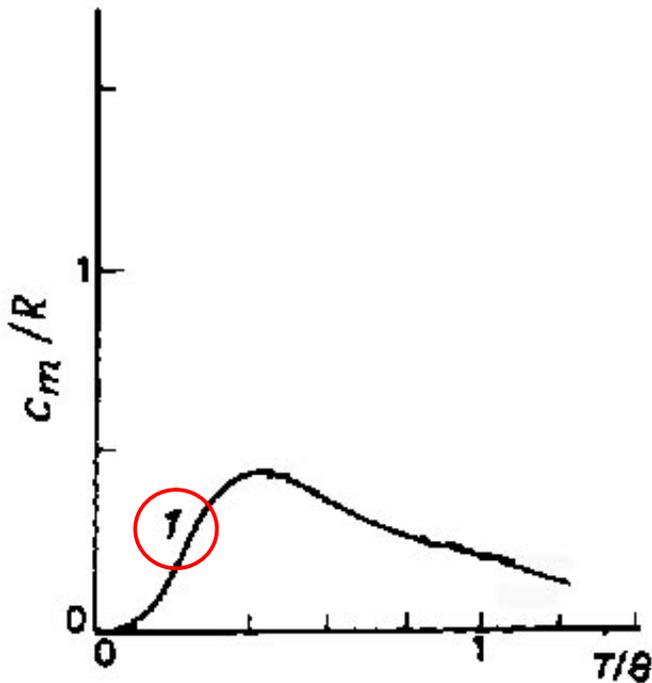


Важным результатом точного решения в 1D случае является то, что решение, соответствующее появлению спонтанной намагниченности в системе при $T \neq 0$, отсутствует, то есть линейная бесконечная цепочка магнитных атомов не упорядочивается при любой конечной температуре. Основное состояние достигается только при $T = 0$, щели в энергетическом спектре магнитных возбуждений нет.

Решение задачи Изинга в одномерном случае

Свободная энергия является непрерывной функцией температуры, магнитная теплоемкость определяется формулой:

$$C_M = R \left(\frac{J}{kT} \right)^2 \operatorname{sch}^2 \left(\frac{J}{kT} \right)$$



Одномерный случай (кривая 1) – магнитная теплоемкость имеет плавный максимум в окрестности $kT = J$, но не обнаруживает фазового перехода.

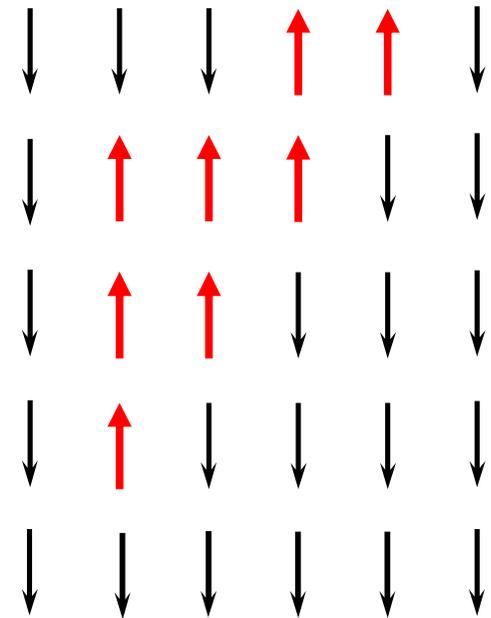
Решение задачи Изинга в двумерном случае

В случае 2D решетки дальний магнитный порядок разрушить не так легко, как в 1D. Например, может существовать замкнутая область, с измененными значениями спинов. Граница области представляет собой L связей типа $\uparrow\downarrow$.

Результаты точного расчета определяют значение критической температуры T_C , ниже которой 2D решетка спинов Изинга ферромагнитна или антиферромагнитна:

$$kT_C = \frac{2J}{\ln(1+\sqrt{2})}$$

Ниже этой температуры в основном состоянии будет магнитный порядок, устойчивый по отношению к переворотам спинов в решетке.

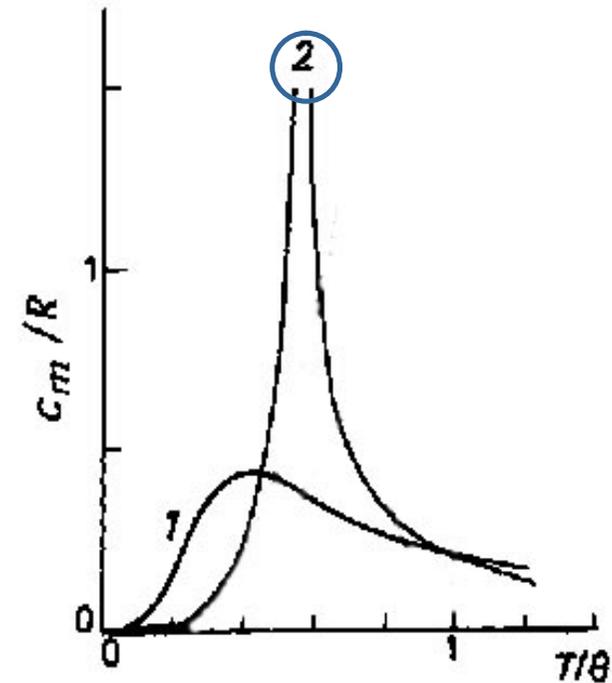


Решение задачи Изинга в двумерном случае

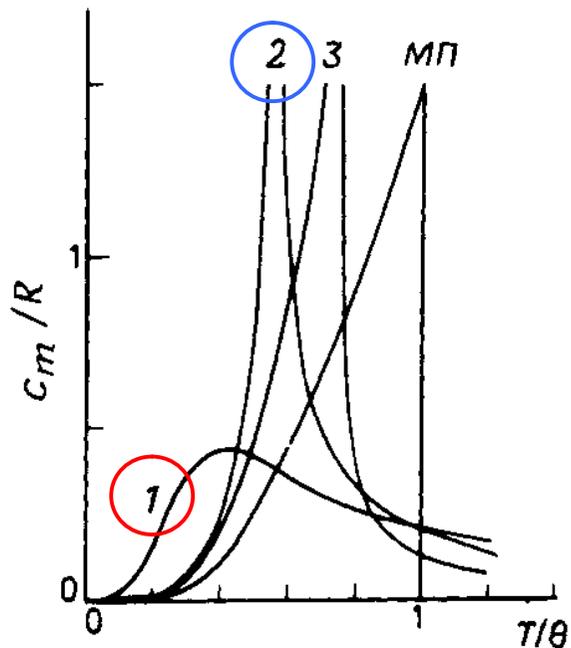
Свободная энергия является в этом случае непрерывной функцией температуры, но $C(T_C) \rightarrow \infty$, а по обе стороны от T_C спадает по логарифмическому закону.

При понижении температуры происходит 3D упорядочение, поскольку в реальном кристалле цепочки или слои магнитных ионов взаимодействуют между собой. При этом на $C(T)$ обычно наблюдается особенность λ -типа.

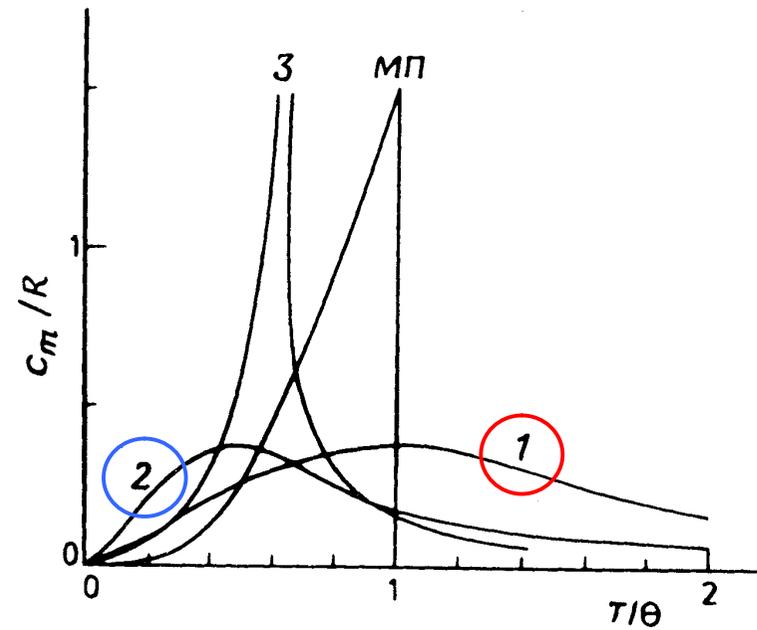
Особенность логарифмического характера, предсказанная Онзагером, до сих пор не наблюдалась ни в одном реальном веществе.



Теплоемкость в моделях Изинга и Гейзенберга для $S = 1/2$



Расчеты по модели Изинга.
Для 1 и 2 – точные решения.



Расчеты по модели Гейзенберга.
Эффекты ближнего порядка
проявляются при более высоких T .

Модели Изинга и Гейзенберга

Модель Изинга

Сильная анизотропия (ионы с низкой симметрией).

Спин имеет проекцию только на одну ось.

Есть точные решения в 1D и 2D системах.

Одномерная цепочка не упорядочивается при любой конечной температуре.

Модель Гейзенберга

Изотропный случай (высокосимметричные ионы)

Спин имеет три проекции.

Аналитических решений нет, численные расчеты.

Одномерная цепочка и двумерная плоскость не упорядочиваются при любой конечной температуре.

Перерыв

Магнитные системы пониженной размерности

- **Размерность 0:** парамагнитный газ изолированных магнитных ионов, димеры, кластеры.
- **Размерность 1:** магнитные цепочки и лестницы.
- **Размерность 2:** плоские магнитные системы.
- **Размерность 3:** «классические» магнетики.

Формирование магнитной подсистемы пониженной размерности в твердом теле связано с особенностями строения кристаллической решетки данного вещества – магнитные ионы могут оказаться изолированными (то есть взаимодействие между соседними ионами имеет очень низкую энергию) по всем или по некоторым направлениям в кристалле.

Основное состояние магнитной системы размерности 0

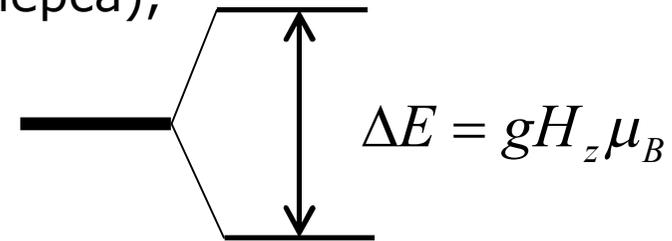
Существует ряд так называемых **магниторазбавленных** систем, например $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (хромокалиевые квасцы), в которых магнитные ионы практически не взаимодействуют друг с другом. Эти вещества относятся к магнетикам с размерностью 0, магнитная подсистема в них образована из изолированных парамагнитных ионов.

Такие системы являются магнитным аналогом идеального газа, их свойства при низких температурах независимы от решетки. Система из N ионов описывается параметрами H, M, T . Свойства такой системы получаются при температурном усреднении энергетических уровней отдельного иона.

Изолированный магнитный ион

При $H = 0$ уровни энергии отдельного иона $S = 1/2$ вырождены по $m_S = \pm 1/2$ и совпадают по энергии (теорема Крамерса),

При $H \neq 0$ уровни расщепляются на ΔE :



Энергия каждого уровня $E = m_S g H_z \mu_B$

Магнитный момент на уровне E_n :

$$\mu_n = -\frac{dE_n}{dH} = -m_S g \mu_B$$

Макроскопический молярный момент для системы из N ионов получается суммированием всех магнитных моментов с весом, соответствующим множителю Больцмана, по двум состояниям по $m_S = \pm 1/2$

Изолированный магнитный ион

Магнитный момент для системы N невзаимодействующих ионов $S = 1/2$:

$$M = \frac{1}{2} Ng\mu_B \operatorname{th} \left(\frac{g\mu_B H_z}{kT} \right)$$

Безразмерный параметр η определяет отношение магнитной энергии к тепловой.

1) При $\eta \ll 1$ (средние значения полей и температур) статическая магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри:

$$M = -\frac{Ng^2\mu_B^2 H_z}{4kT}, \quad \chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{4kT} = \frac{const}{T}$$

2) При $\eta \gg 1$ (сильные поля, низкие температуры) магнитный момент достигает насыщения, восприимчивость равна константе – все спины ориентированы по полю:

$$M = \frac{Ng\mu_B}{2} = M_{sat}, \quad \chi = const$$

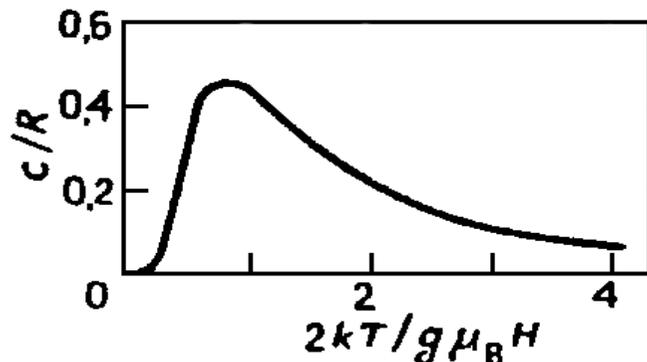
Изолированный магнитный ион

Теплоемкость для системы невзаимодействующих магнитных ионов во внешнем магнитном поле H определяется выражением:

$$C_H = \frac{\partial E}{\partial T} H, \quad \text{где } E = MH$$

В случае $S = \frac{1}{2}$ получается следующее выражение для теплоемкости:

$$C_H = \frac{Ng^2 \mu_B^2 H_z^2}{4kT^2} sch^2 \left(\frac{g\mu_B H_z}{2kT} \right)$$



Теплоемкость магнитной подсистемы описывается кривой с широким максимумом, положение которого зависит от величины магнитного поля

Анизотропия изолированного иона

В кристаллической решетке на магнитный ион действует эффективное поле со стороны лигандов (кристаллическое поле). Существование этого поля вызывает магнитную анизотропию иона. В результате вырождение по m_l снимается и уровни свободного иона могут быть расщеплены **при $H = 0$** . Величина расщепления D зависит от конкретной магнитной и кристаллической систем. Заселенность уровней зависит от $\delta = D/kT$.

Анизотропия изолированного иона, находящегося в решетке, отражается на поведении термодинамических характеристик. В результате получаются новые выражения для магнитной восприимчивости и теплоемкости изолированного магнитного иона в кристаллической решетке.

Анизотропия изолированного иона

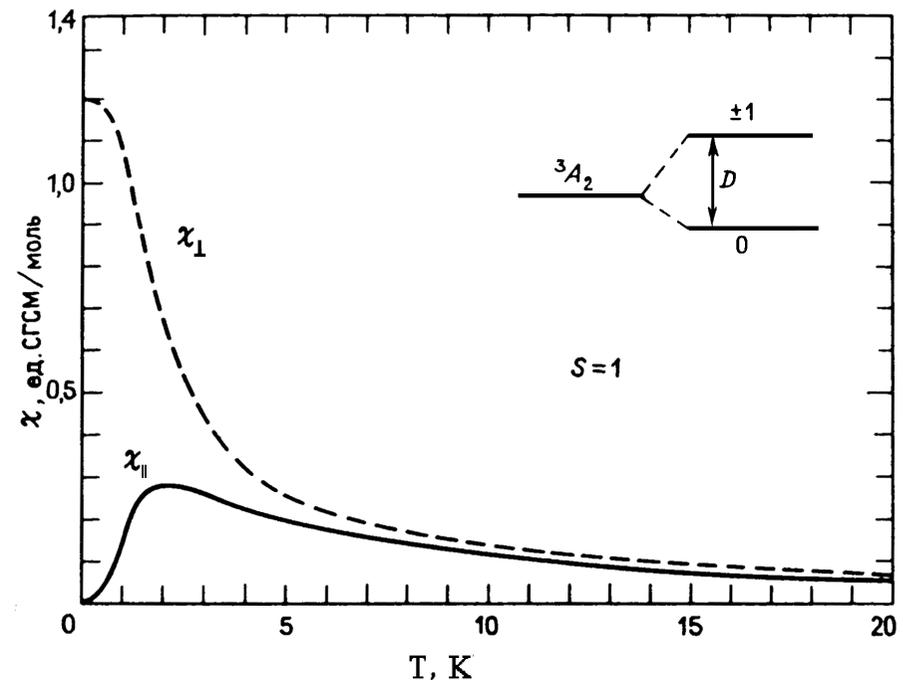
Магнитная восприимчивость зависит от ориентации внешнего поля относительно главных осей молекулы:

$$\langle \chi \rangle = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} = \frac{2}{3kT} Ng^2 \mu_B^2 \frac{2/\delta + e^{-\delta} / \delta + e^{-\delta}}{1 + 2e^{-\delta}}, \quad \text{где } \delta = D/kT$$

При $T > D/k$ выполняется закон Кюри, а при более низких температурах зависимости $\chi_{\perp}(T)$ и $\chi_{\parallel}(T)$ отклоняются от этого закона. В пределе низких температур при $T \rightarrow 0$:

$$\chi_{\perp}(T) \rightarrow \text{const},$$

$$\chi_{\parallel}(T) \rightarrow 0$$



Формула Шоттки

Схема расщепления уровней иона Ni^{2+}

В нулевом магнитном поле есть два уровня: невырожденный с $m_s = 0$, и вырожденный с $m_s = \pm 1$. Статистическая функция для такой системы:

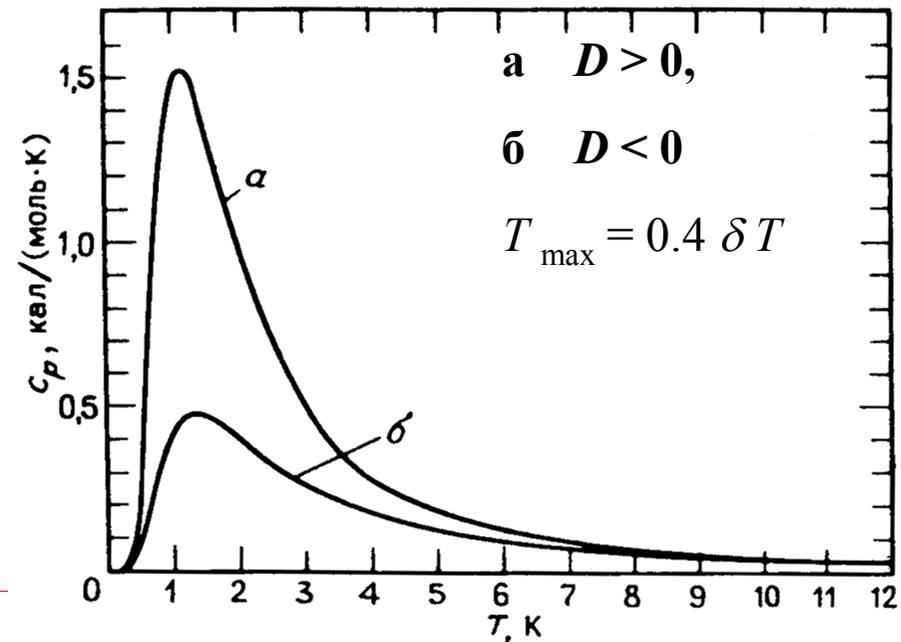
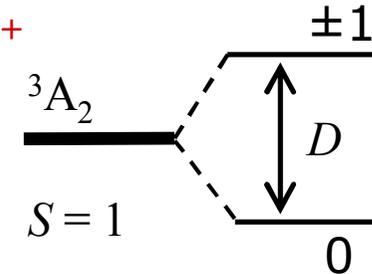
$$Z = 1 + 2 e^{-\delta}$$

Магнитный вклад в теплоемкость вычисляется по формуле:

$$C_M = \frac{\partial}{\partial T} \left(RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

В случае изолированного иона $C_M(T)$ описывается **формулой Шоттки**:

$$C_M = 2R\delta^2 \frac{e^{-\delta}}{(1 + 2e^{-\delta})^2}$$

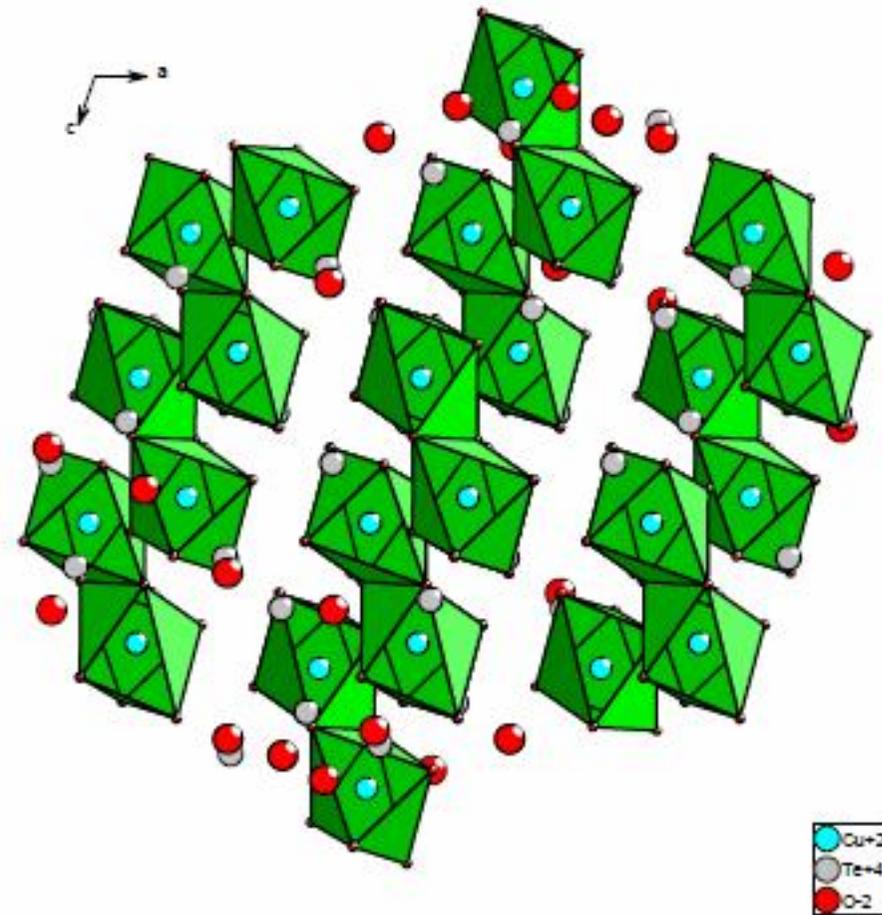


Магнитный димер

Димер – изолированная пара магнитных ионов, связанных между собой обменным взаимодействием J . Димеры часто встречаются в органических соединениях, содержащих магнитные ионы, например, в ацетате меди: $[\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_2$ – пары магнитных ионов изначально разделены большими органическими молекулами, взаимодействие в паре гораздо больше взаимодействия между соседними димерами.

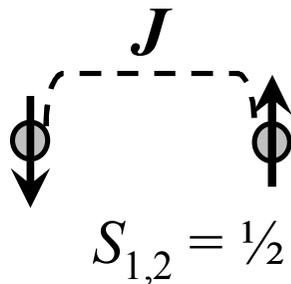
Магнитный димер

Также известны несколько неорганических систем, магнитная подсистема которых содержит димеры, например:



Основное состояние димера

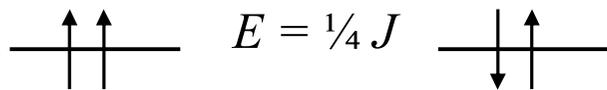
Модели Гейзенберга (изотропная) и Изинга (анизотропная) дадут различные результаты для поведения термодинамических свойств магнитной системы.



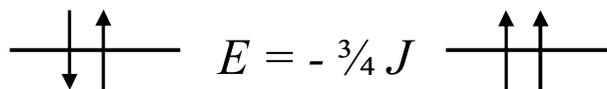
В изотропном случае (ион Cu) используем гамильтониан Гейзенберга и получаем уровни энергии:

$$\hat{H} = -J \left(\hat{S}_1 \hat{S}_2 \right), \quad E = \frac{J}{2} [S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)]$$

$J < 0$ – афм взаимодействие в димере



основное состояние – спиновый синглет $S = 0$,
возбужденное – триплет $S = 1$.



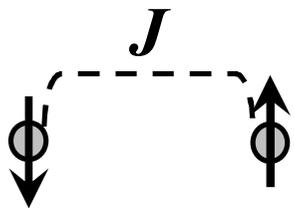
$J > 0$ – фм взаимодействие в димере

афм

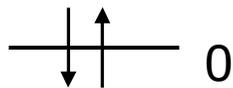
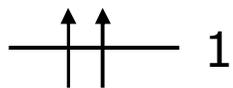
фм

основное состояние – спиновый триплет $S = 1$,
возбужденное – синглет $S = 0$.

Основное состояние димера



$$s_{1,2} = 1/2$$



Квантовомеханическая система:

два иона со спинами $s = 1/2$

основное состояние димера с АФМ взаимодействием - спиновый синглет

$S = 0$ ($m_S = 0$) - невырожденное

возбужденное состояние - спиновый триплет

$S = 1$ ($m_S = -1, 0, 1$) - трехкратно вырождено

Стат. функция Z :

- вклад от основного состояния - 1,
- вклад от триплетного - 3 * вероятность заселения уровня

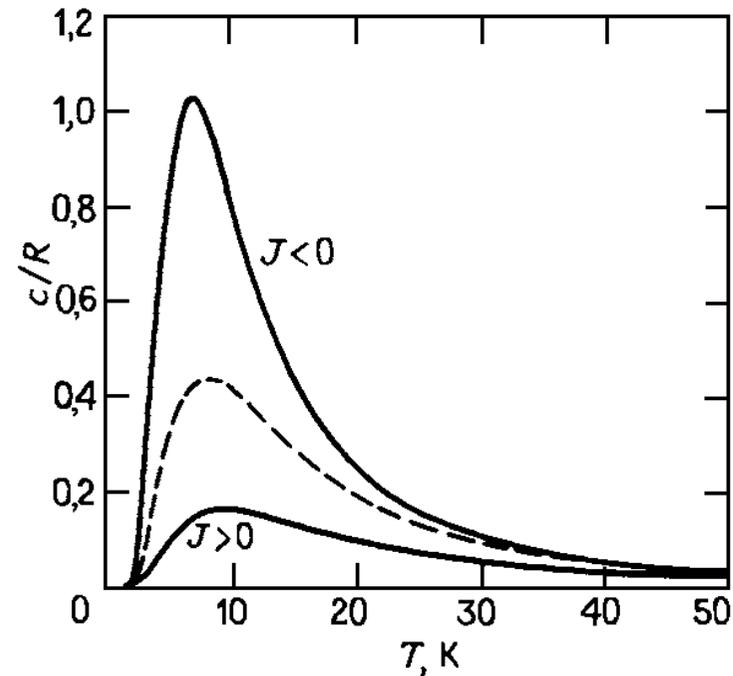
Термодинамические свойства магнитного димера

Статистическая функция для димера (изотропная модель):

$$Z = 1 + 3 e^{-J/kT}$$

Теплоемкость моля димеров:

$$C_M = \frac{\partial}{\partial T} \left(RT^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$
$$C_M = 3R \left(\frac{J}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{J}{kT}}}{\left(1 + 3e^{-\frac{J}{kT}} \right)^2}$$

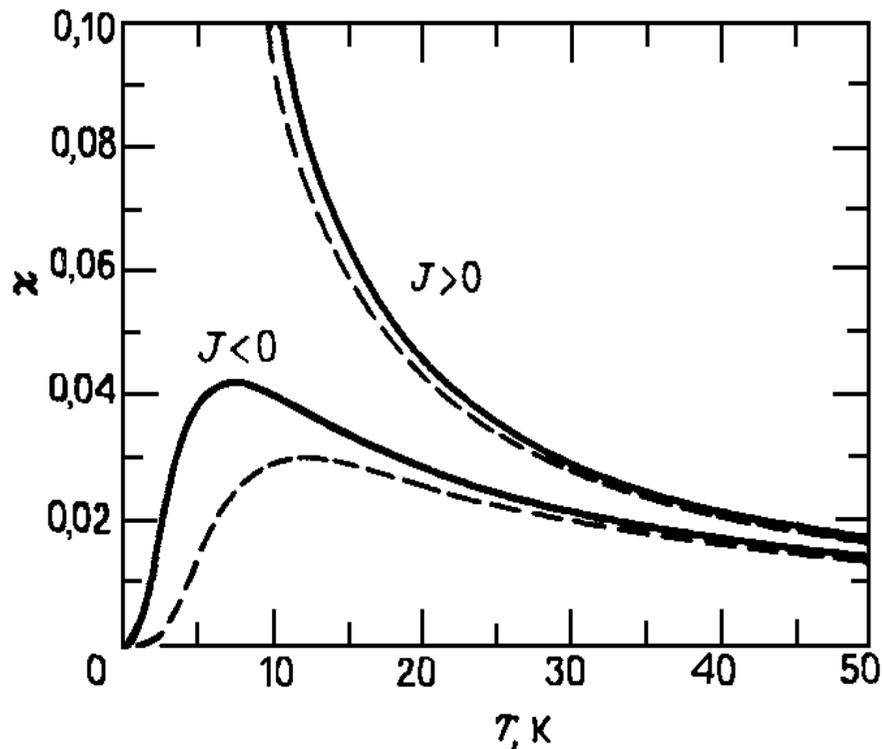


Выражение совпадает с формулой Шоттки, но есть два варианта: $J > 0$, $J < 0$. Также можно показать, что величина максимума в теплоемкости зависит от значения суммарного спина S .

Расчет по модели Изинга – пунктир, $J > 0$ и $J < 0$ одинаковы

Термодинамические свойства магнитного димера

Магнитная восприимчивость моля димеров в изотропной модели вычисляется по аналогии с парамагнитным ионом, обладающим анизотропией – расщеплением уровней в нулевом внешнем поле. Восприимчивость описывается уравнением Блيني-Бауэrsa:



$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{kT} \frac{2}{3 + e^{-\frac{J}{kT}}}$$

При $J < 0$ – кривая имеет максимум

$$T_{max} \approx -0.625 J/k.$$

При $T > T_{max}$ справедлив закон

Кюри-Вейсса $\theta = J/k$.

Основное состояние системы димеров

В системе димеров магнитное взаимодействие сильное (внутри димера), однако дальний порядок в расположении магнитных моментов, как в ферро или антиферромагнетиках, в такой системе отсутствует. При понижении температуры безо всякого фазового перехода происходит постепенное «вымерзание» магнитной подсистемы, ее переход в основное состояние.

Наличие плавного максимума на кривой $\chi(T)$ говорит о том, что в системе сформирован ближний порядок, есть корреляции в расположении ближайших магнитных моментов. Такой максимум на $\chi(T)$ часто наблюдается в реальных веществах с пониженной размерностью магнитной подсистемы, и его положение T_{\max} связано со значением главного обменного интеграла.

Понятие спиновой щели

В магнитном димере существует основное состояние, отделенное энергетической щелью от первого возбужденного. Эта разница в энергиях называется **спиновой щелью Δ** , поскольку она находится в спектре магнитных возбуждений.

Магнитные возбуждения (магноны) подчиняются статистике Бозе, то есть, все могут находиться в основном состоянии с одной и той же энергией. **Появление магнона в первом возбужденном состоянии требует энергии равной величине щели** – фактически, речь идет об активации носителей магнетизма через щель. То есть основное состояние устойчиво.

В случае антиферромагнитного взаимодействия в димере, основное состояние является немагнитным (синглетным). При достижении $T \sim \Delta$ в системе происходит вымерзание магнитной подсистемы: ее магнитная восприимчивость и теплоемкость экспоненциально по температуре стремятся к нулю.

Димеры в реальных веществах

Термодинамические свойства систем с димерами определяются существованием у димеров **синглетного основного состояния**, отделенного энергетической щелью от возбужденных состояний. В случае антиферромагнитного взаимодействия в димере, магнитная подсистема вещества при понижении температуры постепенно переходит в немагнитное основное состояние, в котором магнитная восприимчивость и магнитный вклад в теплоемкости экспоненциально стремятся к нулю.

Однако в реальных веществах с понижением температуры возрастает роль взаимодействий между димерами, и во всех известных веществах устанавливается дальний магнитный порядок при достаточно низких температурах.

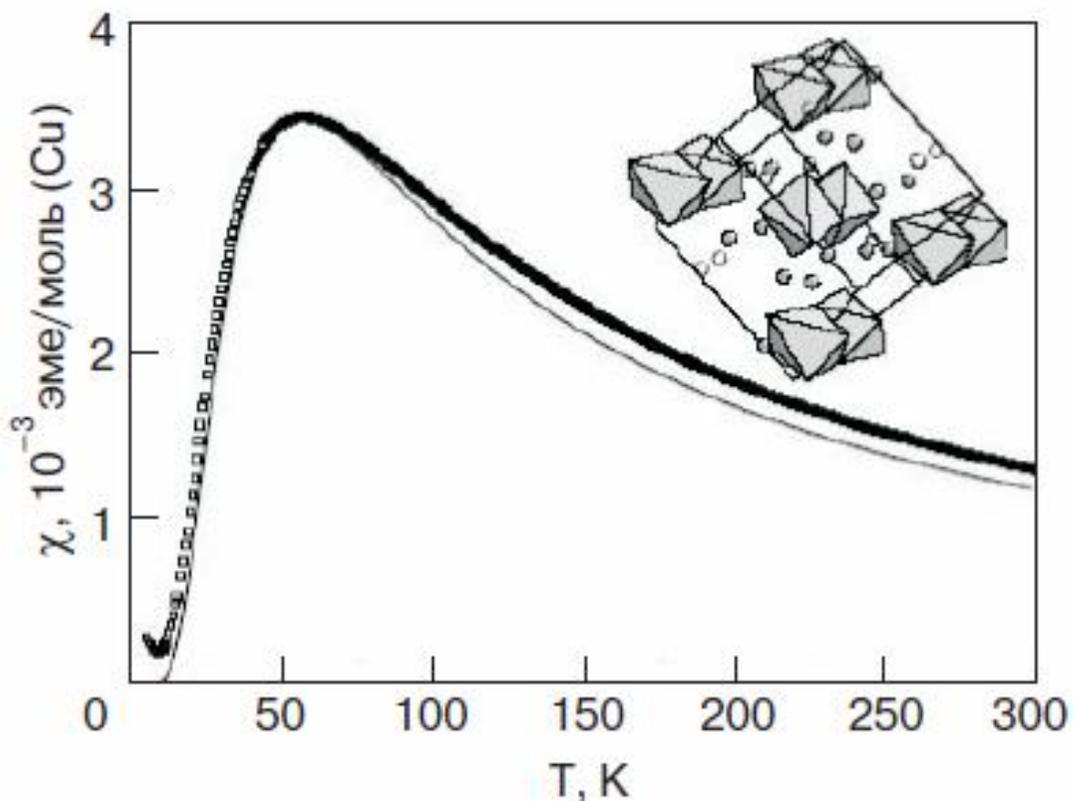
Димеры в реальных веществах

Поведение магнитной восприимчивости в CuTe_2O_5

Афм взаимодействие доминирует в области высоких температур:
 $\theta \sim -40 \text{ К}$

$T_{\text{max}} \sim 56 \text{ К}$

$J \sim 90 \text{ К}$



Сплошная линия – результат модельного расчета

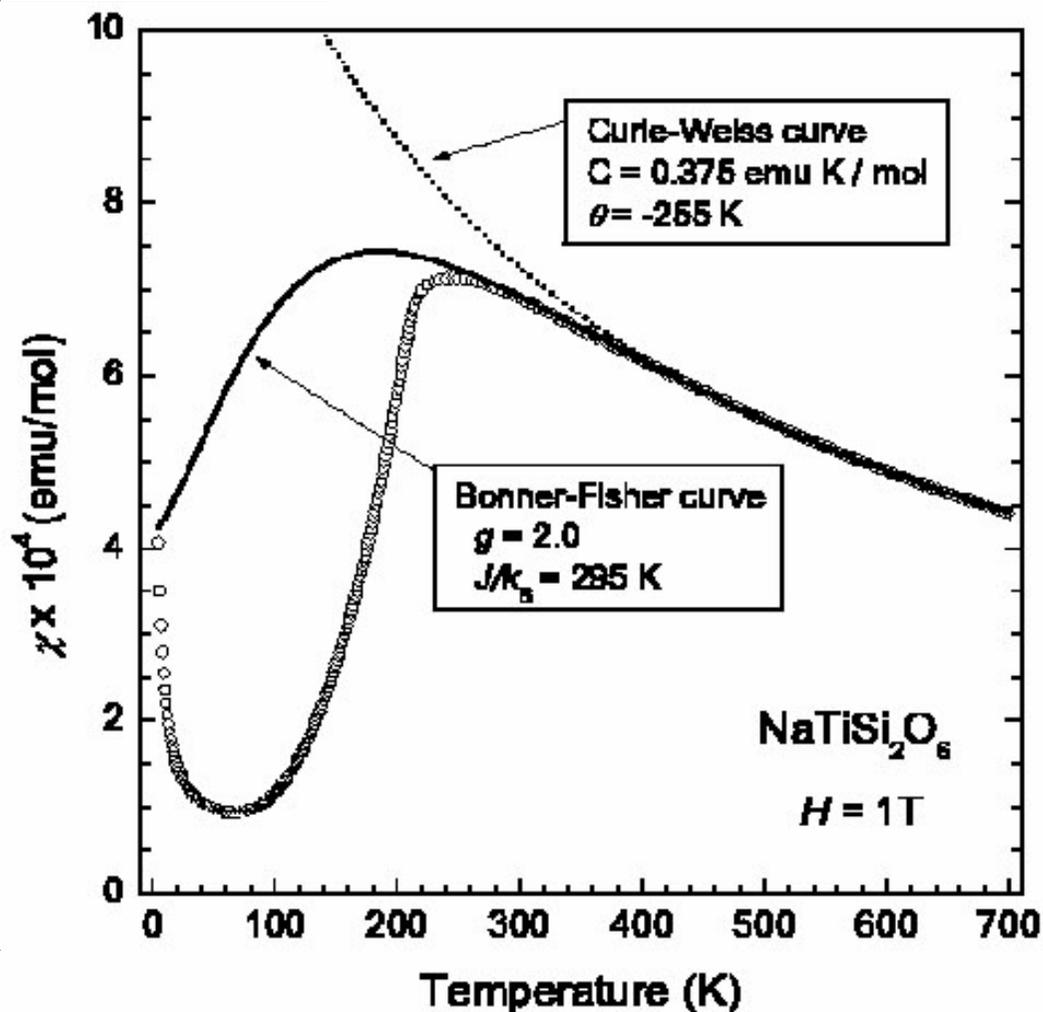
Димеры в реальных веществах

Поведение магнитной восприимчивости в $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$

Афм взаимодействие доминирует в области высоких температур.

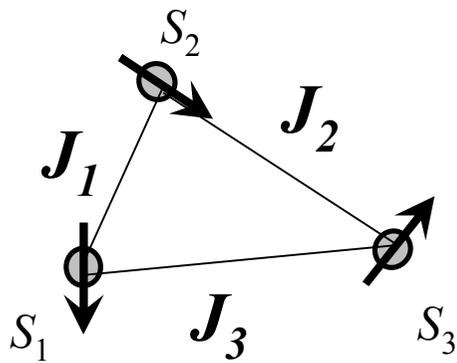
Одномерные цепочки разбиваются на систему димеров.

Открывается щель в спектре магнонов $\Delta \sim 500\text{K}$.

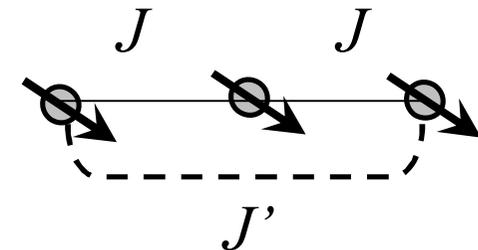


Магнитные кластеры

Рассмотренные выше математические подходы применимы к любому конечному кластеру из парамагнитных атомов. Ограничение на число атомов в исследуемом кластере вызвано сложностью математического описания задачи – растет число взаимодействий, которые надо учитывать. Рассмотрим трехионный кластер – тример.



$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - 2J'(\hat{S}_1\hat{S}_3)$$



Полный спин тримера и порядок следования энергетических уровней зависит от соотношения величин J , J' и их знака:

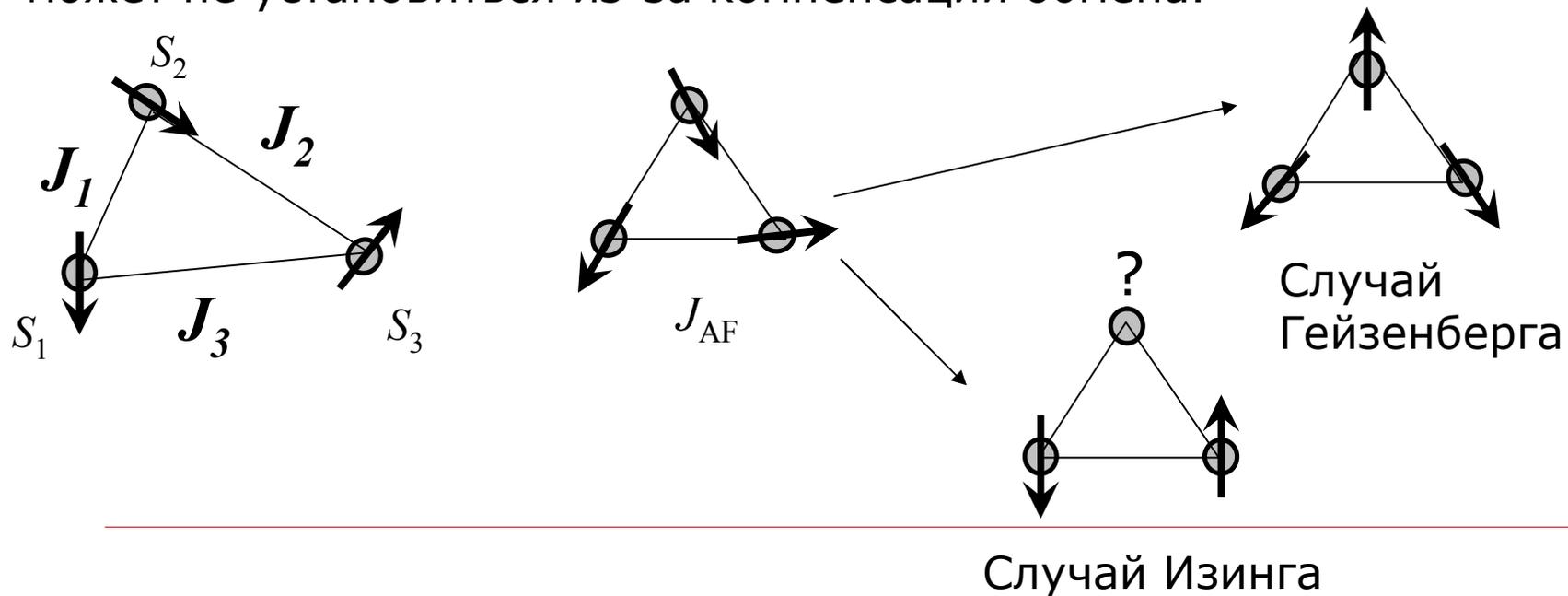
$J > 0$ – основное состояние парамагнитно

$J < 0$ – при $0.5 < J'/J < 2$ основное состояние диамагнитно

Фрустрации обменного взаимодействия

В общем случае взаимодействия в треугольнике имеют произвольные знаки. Появление 3-го иона по сравнению с димером приводит к появлению фрустраций магнитного взаимодействия – взаимодействия иона 1 с ионом 2 могут мешать взаимодействия 1-3 и 2-3.

В случае антиферромагнитного взаимодействия магнитный порядок может не установиться из-за компенсации обмена.

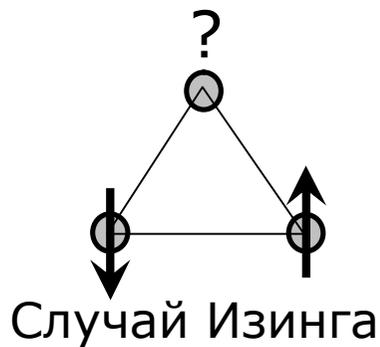


Фрустрации обменного взаимодействия

Термин «фрустрация» используется в психологии для обозначения напряженного состояния человека, который столкнулся с необходимостью выбора между двумя (или более) равными возможностями. Такое препятствие нельзя обойти, и часто трудность выбора приводит к ситуации «буриданова осла», который погибает в точке принятия решения.

Фрустрации в магнитных веществах приводят к тому, что взаимодействию магнитного момента с одним из его соседей мешает взаимодействие с другим соседом. В результате эффективное обменное взаимодействие сильно ослаблено, и магнитная подсистема испытывает трудности при формировании дальнего магнитного порядка.

Магнитные системы на базе треугольника

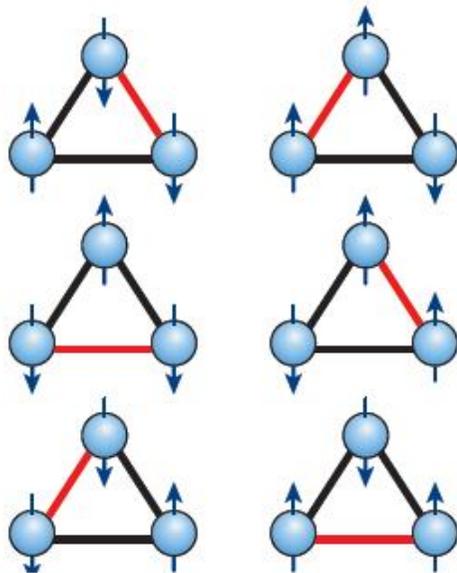


Видна сильная фрустрация магнитного взаимодействия, спин на ионе 1 не может определиться с направлением.

Магнитный порядок отсутствует вплоть до низких температур, и в основном состоянии сохранится беспорядок, мерой которого может служить **остаточная энтропия**. Согласно теоретическим оценкам в треугольной решетке она составляет: $\Delta S^0 = 0.323 k_B N$, где N – число магнитных моментов.

Основное состояние треугольной системы является суперпозицией 6-ти вариантов.

Магнитные системы на базе треугольника



Основное состояние треугольной системы является суперпозицией 6-ти вариантов.

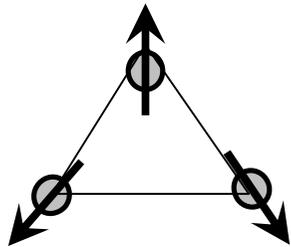
Красной линией показана сторона треугольника, где спины направлены параллельно, то есть нарушается порядок, задаваемый обменным взаимодействием.

Фрустрации в такой системе очень велики:

$$f = \theta/T_C \sim 5 \div 10$$

Нефрустрированные системы 3D ФМ: $f = \theta/T_C \sim 1$, 3D АФМ: $f = \theta/T_C \sim 3$.

Магнитные системы на базе треугольника

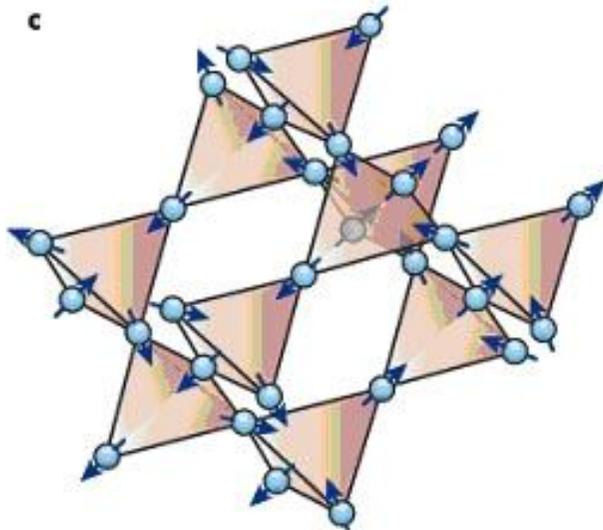
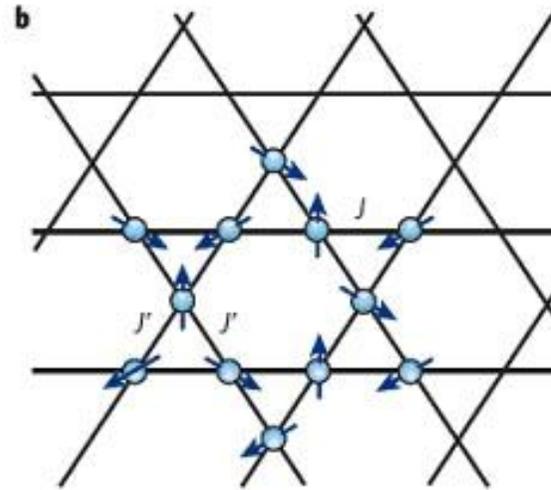
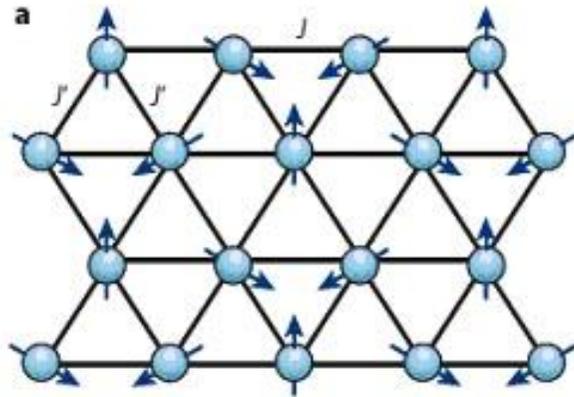


Случай
Гейзенберга

В случае, когда спины могут располагаться произвольно (изотропный случай), магнитный порядок в треугольнике может сформироваться, но он будет неколлинеарным, спины развернутся под 120° .

В двумерном случае для такой треугольной системы магнитный порядок может формироваться бесконечным числом способов. В основном состоянии также сохраняется беспорядок.

Магнитные системы на базе треугольника



Магнитные соединения, содержащие
треугольный мотив в структуре

- a) Двумерная треугольная сетка
- b) Двумерная плетенка кагоме
- c) Трехмерная решетка пирохлора
